

PRINTED WIRING BOARD AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

Publication number: JP10107436

Publication date: 1998-04-24

Inventor: ONO YOSHITAKA

Applicant: IBIDEN CO LTD

Classification:

- **international:** H05K3/04; H05K3/10; H05K3/46; H05K3/02; H05K3/10;
H05K3/46; (IPC1-7): H05K3/46; H05K3/04; H05K3/10

- **European:**

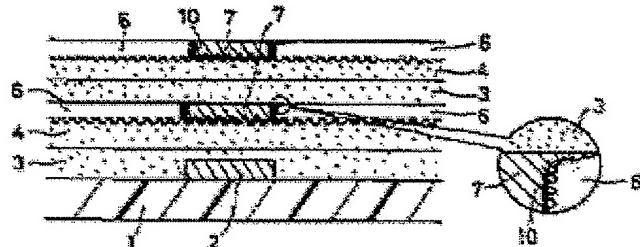
Application number: JP19960257055 19960927

Priority number(s): JP19960257055 19960927

Report a data error here

Abstract of JP10107436

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printed wiring board with improved adhesion between a plate resist and a conductor circuit and improved reliability for heat-cycle characteristics, etc., and to provide a method for advantageously manufacturing this printed wiring board. **SOLUTION:** A printed wiring board comprises a conductor circuit 7 provided via a plate resist 6 in a part, wherein the plate resist is not formed on the surface of resin-insulating layers 3, 4 formed on a substrate 1. The side wall surface of a plate resist 6 brought into contact with the conductor circuit 7 is roughened, and plating catalyzer nuclei 10 are applied to the roughened side wall surface. Upon the formation of the conductor circuit 7 through electroless plating, the surface, including the side wall part of the plated resist 6 is roughened, and the plating catalyzer nuclei 10 are applied to the entire surface of the substrate including the surface of this plate resist 6, then the electroless plating is carried out, and the electroless plated film, deposited on the surface part where the conductor circuit in not formed on the plate resist 6, is removed.



Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-107436

(43)公開日 平成10年(1998)4月24日

(51)Int.Cl.⁶

H 05 K 3/46
3/04
3/10

識別記号

F I

H 05 K 3/46
3/04
3/10

E
Z
E

(21)出願番号

特願平8-257055

(22)出願日

平成8年(1996)9月27日

(71)出願人 000000158

イビデン株式会社

岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

(72)発明者 小野 嘉隆

岐阜県揖斐郡揖斐川町北方1-1 イビデン株式会社大垣北工場内

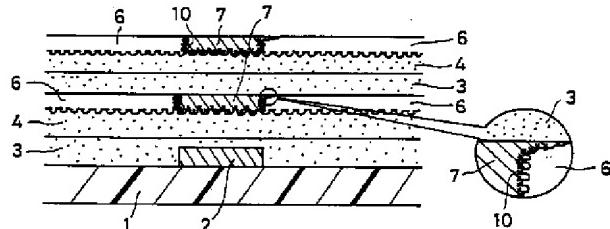
(74)代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

(54)【発明の名称】 プリント配線板とその製造方法

(57)【要約】

【課題】 めっきレジストと導体回路との密着性およびヒートサイクル特性等の信頼性に優れたプリント配線板と、このプリント配線板を有利に製造する方法を提案すること。

【解決手段】 基板1上に形成された樹脂絶縁層3、4の表面に、めっきレジスト6を介してめっきレジスト非形成部分に導体回路7を設けてなるプリント配線板において、前記めっきレジスト6は導体回路7と接触するその側壁部が粗面化され、かつその粗面化された側壁部にはめっき用触媒核10が付与されていることを特徴とするプリント配線板であり、無電解めっきによる前記導体回路7の形成に当たっては、めっきレジスト6の側壁部を含む表面を粗面化し、このめっきレジスト6の表面を含む基板表面全体にめっき用触媒核10を付与して無電解めっきを施した後、めっきレジスト6上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去する、ことを特徴とする。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板上に形成された樹脂絶縁層の表面に、めっきレジストを介してめっきレジスト非形成部分に導体回路を設けてなるプリント配線板において、前記めっきレジストは導体回路と接触するその側壁部が粗面化され、かつその粗面化された側壁部にはめっき用触媒核が付与されていることを特徴とするプリント配線板。

【請求項2】 前記めっきレジストは、熱可塑性樹脂と感光性樹脂からなる樹脂複合体を樹脂成分とすることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項3】 前記樹脂絶縁層が無電解めっき用接着剤層であることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項4】 前記めっきレジストの表面は、導体回路の表面と同一平面上になるように研磨して平滑化したものであることを特徴とする請求項1に記載のプリント配線板。

【請求項5】 基板上に、樹脂絶縁層を形成し、次いで、樹脂絶縁層表面の導体パターンを除く部分にめっきレジストを形成し、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきによる導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、

前記無電解めっきによる導体回路の形成に当たり、めっきレジストの側壁部を含む表面を粗面化し、このめっきレジストの表面を含む基板表面全体にめっき用触媒核を付与して無電解めっきを施した後、めっきレジスト上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去する、ことを特徴とするプリント配線板の製造方法。

【請求項6】 前記めっきレジストの形成に当たり、基板上に、熱可塑性樹脂と感光性樹脂の混合樹脂を樹脂成分とする組成物を塗布して乾燥し、露光、現像処理して硬化させると同時に、そのめっきレジストの側壁面を含む表面を、溶剤にて処理することによって前記混合樹脂の熱可塑性樹脂部分のみを溶解除去し粗面化する、ことを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【請求項7】 前記樹脂絶縁層は、無電解めっき用接着剤を用いて形成することを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【請求項8】 前記めっきレジストの表面は、導体回路の表面と同一平面上になるように研磨して平滑化することを特徴とする請求項5に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、プリント配線板とその製造方法に関し、特に、めっきレジストと導体回路との密着性およびヒートサイクル特性等の信頼性に優れたプリント配線板と、このプリント配線板を有利に製造する方法について提案する。

【0002】

【従来の技術】アディティブ配線板は、基板上に、樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）を形成し、次いで導体パターン非形成部分にめっきレジストを形成し、その後、このめっきレジストを除く部分に無電解めっきを施して導体回路を形成する、一連の処理を含む工程を経て製造される。

【0003】このアディティブ配線板において形成する上記めっきレジストは、特開平6-3179045号公報で開示されているように、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートとイミダゾール硬化剤からなる樹脂組成物の層で構成したものが知られている。

【0004】このようなアディティブ配線板は、めっきレジストを樹脂組成物の層で構成し、一方、導体回路を金属層で構成することから、対面する側壁面で互いに接する前記めっきレジストと前記導体回路とは、熱膨張率が著しく異なる。また、めっきレジストは、ファインパターンの要請から従来、導体回路と接触する側壁面を平滑な面としていた。

【0005】
【発明が解決しようとする課題】そのため、基板上にめっきレジストを永久レジストとして残留させるプリント配線板の場合、めっきレジストと導体回路との対面する側壁面では、平滑であるが故に良好な密着性が得られず、しかも、熱膨張率が互いに異なるためにヒートサイクルによって樹脂絶縁層（無電解めっき用接着剤層）に向けてクラックが発生するといった問題があった。

【0006】また、めっきレジストを介してレジスト非形成部分に導体回路を設けた配線基板の表面を研磨して平滑化し、さらにその上に樹脂絶縁層と導体回路を形成するプリント配線板の場合にも、ヒートサイクルによってめっきレジストと導体回路の界面から樹脂絶縁層に向けてクラックが発生するという問題があった。この理由は、研磨により導体回路が研磨方向に塑性変形して突起ができる、めっきレジストと導体回路との熱膨張率差によって、この突起に応力が集中し、ここからクラックが発生するものと考えられる。

【0007】本発明の主たる目的は、先行技術が抱えている上述した問題を解消し、耐熱性や電気特性に優れることはもちろん、とくにめっきレジストと導体回路との密着性が極めて優れ、かつヒートサイクル特性等の信頼性にも優れたプリント配線板を提供することにある。本発明の他の目的は、上記プリント配線板を有利に製造するための方法を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】発明者は、上記目的の実現に向け鋭意研究した結果、以下に示す内容を要旨構成とする発明を完成するに至った。すなわち、

(1) 本発明のプリント配線板は、基板上に形成された樹脂絶縁層の表面に、めっきレジストを介してめっきレジスト非形成部分に導体回路を設けてなるプリント配線板

において、前記めっきレジストは導体回路と接触するその側壁部が粗面化され、かつその粗面化された側壁部にはめっき用触媒核が付与されていることを特徴とする。

【0009】ここで、本発明にかかる上記プリント配線板において、前記めっきレジストは、熱可塑性樹脂と感光性樹脂からなる樹脂複合体を樹脂成分とすることが望ましく、前記樹脂絶縁層は無電解めっき用接着剤層であることが望ましく、また、前記めっきレジストの表面は、導体回路の表面と同一平面上になるように研磨して平滑化されていることが望ましい。

【0010】(2) 本発明にかかる上記プリント配線板の製造方法は、基板上に、樹脂絶縁層を形成し、次いで、樹脂絶縁層表面の導体パターンを除く部分にめっきレジストを形成し、その後、めっきレジスト非形成部分に無電解めっきによる導体回路を形成するプリント配線板の製造方法において、前記無電解めっきによる導体回路の形成に当たり、めっきレジストの側壁部を含む表面を粗面化し、このめっきレジストの表面を含む基板表面全体にめっき用触媒核を付与して無電解めっきを施した後、めっきレジスト上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去することを特徴とする。

【0011】ここで、本発明にかかる上記製造方法において、前記めっきレジストの形成に当たっては、基板上に、熱可塑性樹脂と感光性樹脂の混合樹脂を樹脂成分とする組成物を塗布して乾燥し、露光、現像処理して硬化させると同時に、そのめっきレジストの側壁部を含む表面を、溶剤にて処理することによって前記混合樹脂の熱可塑性樹脂部分のみを溶解除去し粗面化する、ことが望ましい。また、前記樹脂絶縁層は、無電解めっき用接着剤を用いて形成することが望ましく、前記めっきレジストの表面は、導体回路の表面と同一平面上になるように研磨して平滑化することが望ましい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明は、無電解めっきによる導体回路の形成に当たり、めっきレジストの側壁部を含む表面を粗面化し、このめっきレジストの表面を含む基板表面全体に触媒核を付与して無電解めっきを施した後、めっきレジスト上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去する点に特徴がある。

【0013】これにより、めっきレジストの導体回路と接触するその側壁部が粗面化されると、この粗面にめっきが析出して導体が形成されるので、めっきレジストとめっき導体が強固に密着し、ひいてはヒートサイクル時においても、導体回路とめっきレジストの界面に接する樹脂絶縁層に応力が発生して、クラックが生じることもない。また、めっきレジストを介してめっきレジスト非形成部分に導体回路を設けた配線基板の表面を研磨して平滑化し、さらにその上に樹脂絶縁層と導体回路を形成するプリント配線板の場合にも、研磨しためっきレジストと導体回路とは完全に密着した状態を維持でき、ヒー

トサイクルによってめっきレジストと導体回路の界面から樹脂絶縁層に向けてクラックが発生することはない。

【0014】ここで、めっきレジストの表面を粗面化する方法として、市販のめっきレジストを用いる場合にはクロム酸や過マンガン酸カリウムなどの酸化剤による処理がある。特に、本発明では、熱可塑性樹脂と感光性樹脂からなる樹脂複合体を樹脂成分とするめっきレジストを用い、溶剤による処理によってめっきレジストの表面を粗面化することが望ましい。

【0015】すなわち、基板上に、熱可塑性樹脂と感光性樹脂の混合樹脂を樹脂成分とする組成物（めっきレジスト組成物）を塗布して乾燥し、露光、現像処理して硬化させると、感光性樹脂の樹脂マトリックス中に熱可塑性樹脂が散在した状態の樹脂複合体を樹脂成分とするめっきレジストが、導体パターン非形成部分に形成される。そして一方で、前記めっきレジストを溶剤にて処理すると、前記樹脂複合体の感光性樹脂は溶剤に溶解せず、めっきレジストの表面部分に存在している前記樹脂複合体の熱可塑性樹脂のみが溶剤によって選択的に溶解除去される。その結果、めっきレジストの側壁部を含む表面は、アンカー（窪み）が形成されて粗化面となる。

【0016】このような本発明において、熱可塑性樹脂と感光性樹脂を樹脂成分とする上記樹脂複合体は、熱可塑性樹脂と感光性樹脂が相分離した構造、例えば、球状ドメイン構造あるいは共連続構造を有する樹脂複合体であることが望ましい。ここに、球状ドメイン構造とは、感光性樹脂の海の中に熱可塑性樹脂の島が分散した状態の構造を意味し、共連続構造とは、感光性樹脂のマトリックス中に熱可塑性樹脂の球状粒子が連続してつながり一つの相を形成した状態の構造を意味する。これらの構造を有する樹脂複合体は、熱可塑性樹脂の相が感光性樹脂マトリックス中に明確に存在するので、これを溶剤にて処理すると、熱可塑性樹脂だけが選択的に溶解除去され、レジスト表面に明確な凹凸（アンカー）を有する粗化面を形成することができる。

【0017】本発明において、上記樹脂複合体を樹脂成分とするめっきレジストは、基板上に、熱可塑性樹脂と感光性樹脂の混合樹脂を樹脂成分とするめっきレジスト組成物を塗布して乾燥し、次いで、これを露光、現像処理したのち硬化させることにより形成することが望ましい。ここで、上記感光性樹脂は、ノボラック型エポキシ樹脂のアクリレートが望ましい。ノボラック型エポキシ樹脂は、剛直骨格を持ち、耐塩基性に優れているからである。ノボラック型エポキシ樹脂としては、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、フェノールノボラック型エポキシ樹脂が望ましい。上記熱可塑性樹脂としては、ポリエーテルスルフォン、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリ塩化ビニルなどが挙げられる。

【0018】めっきレジスト組成物の樹脂成分である上記感光性樹脂の硬化剤としては、イミダゾール硬化剤を

使用することが望ましい。特に、イミダゾール硬化剤で硬化したエポキシ樹脂は、耐熱性や耐薬品性に優れ、塩基に対する特性に優れるからである。

【0019】このイミダゾール硬化剤は、25°Cで液状であることが望ましい。粉末では均一混練が難しく、液状の方が均一に混練できるからである。このような液状イミダゾール硬化剤としては、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール（品名：1B2MZ）、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール（品名：2E4MZ-CN）、4-メチル-2-エチルイミダゾール（品名：2E4MZ）が挙げられる。イミダゾール硬化剤の添加量は、1～10重量%とすることが望ましい。この理由は、添加量がこの範囲内にあれば均一混合がしやすいからである。

【0020】このような本発明にかかるめっきレジスト組成物には、その他に、開始剤であるベンゾフェノンや増感剤であるミヒラーケトン、耐熱性や耐塩基性の改善、可撓性付与のために熱硬化性樹脂、解像度改善のために感光性モノマー、レベリング剤としてのアクリル酸エステルポリマーを添加混合することができる。

【0021】開始剤（光重合開始剤）であるベンゾフェノンと増感剤（光重合助剤）であるミヒラーケトンは、加熱したグリコールエーテル系溶剤中に同時に溶解させ、これを感光性樹脂と熱可塑性樹脂の樹脂混合物（めっきレジスト組成物）に相溶させることができ。ミヒラーケトンのみでは、上記溶剤に対する溶解度が低く、加熱しても溶解残渣が生じ、常温にすると析出してしまうからである。ベンゾフェノンとミヒラーケトンを上記溶剤中で同時に混合すると完全に溶解する理由は、不明であるが、ベンゾフェノンとミヒラーケトンが溶剤中で錯体に類似する構造となり、この錯体に類似した構造を形成することによって、ミヒラーケトンの溶解性を高めているのではないかと推定している。このような方法によれば、ベンゾフェノンとミヒラーケトンはグリコールエーテル系溶媒中に完全に溶解するので、これを相溶させた前記樹脂混合物は均一となる。その結果、前記樹脂混合物の層は、露光、現像処理によって未露光部が完全に除去できる。

【0022】ベンゾフェノンとミヒラーケトンを溶解させる上記グリコールエーテル系溶剤は、ジェチレングリコールジメチルエーテル（DMDG）および／またはトリエチレングリコールジメチルエーテル（DMTG）であることが望ましい。これらの溶剤は、30～50°C程度の加温によりベンゾフェノンやミヒラーケトンを完全に溶解させることができるからである。

【0023】添加成分としての上記熱硬化性樹脂は、ビスフェノール型エポキシ樹脂であることが望ましい。ビスフェノール型エポキシ樹脂は、耐塩基性を向上させることができるからである。ビスフェノール型エポキシ樹脂には、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とビスフェノールF型エポキシ樹脂があり、耐塩基性を重視する場合

には前者が、塗布性を重視する場合には後者がよい。

【0024】添加成分としてのアクリル酸エステルポリマーは、めっきレジスト組成物全体を均一化させることができます。この場合、従来のような液状レジストを得るために実施した混練が不要となる。このようなアクリル酸エステルポリマーによれば、レジスト組成物中に消泡剤を分散させる必要性がなくなるので、現像残りを発生させることができなく、レジスト表面を平滑にすることができる。アクリル酸エステルポリマーとは、分子量500～10 5000で、アクリル酸あるいはメタクリル酸などとアルコールとのエステルの1種もしくは2種以上のものを重合させた重合体である。

【0025】なお、本発明において、上記添加成分を配合しためっきレジスト組成物は、望ましくは、加温されたグリコールエーテル系溶媒にベンゾフェノンとミヒラーケトンを同時に溶解混合して混合液を調製し、この混合液とノボラック型エポキシ樹脂のアクリレート、熱可塑性樹脂およびイミダゾール硬化剤を混合し、さらに必要に応じてアクリル酸エステルポリマーや感光性モノマー、ビスフェノール型エポキシ樹脂などを混ぜて、均一溶液を調製することによって得られる。

【0026】本発明において、上述しためっきレジスト組成物を用いて形成しためっきレジストは、側壁面を含む表面を溶剤で処理することによって、熱可塑性樹脂部分だけを溶解除去して粗面化される。

【0027】ここで、めっきレジストの表面粗化のために使用される上記溶剤としては、DMDG（ジェチレングリコールジメチルエーテル）やDMTG（トリエチレングリコールジメチルエーテル）などのグリコールエーテル系溶剤や、NMP（N-メチルピロリドン）やDMF（ジメチルフォルムアミド）、塩化メチレンなどがある。

【0028】以下に、本発明にかかるプリント配線板の製造方法について説明する。

(1)まず、コア基板の表面に、内層銅パターンを形成する。この基板への銅パターンの形成は、銅張積層板をエッチングして行うか、あるいは、ガラスエポキシ基板やポリイミド基板、セラミック基板、金属基板などの基板に無電解めっき用接着剤層を形成し、この接着剤層表面を粗化して粗化面とし、ここに無電解めっきを施して行う方法がある。なお、コア基板には、スルーホールが形成され、このスルーホールを介して表面と裏面の配線層を電気的に接続することができる。

【0029】(2)次に、前記(1)で内層銅パターンを形成した基板の上に、樹脂絶縁層を形成する。特に、本発明では、樹脂絶縁層として無電解めっき用接着剤層を用いることが望ましい。

【0030】この無電解めっき用接着剤は、酸あるいは酸化剤に難溶性の未硬化の耐熱性樹脂中に酸あるいは酸化剤に可溶性の硬化処理された耐熱性樹脂粒子が分散さ

れてなるものが最適である。これは、酸あるいは酸化剤に可溶性の耐熱性樹脂粒子を溶解して除去することにより、表面に蛸壺状のアンカーを形成でき、導体回路との密着性を改善できるからである。

【0031】上記無電解めっき用接着剤において、酸あるいは酸化剤に難溶性の耐熱性樹脂としては、感光化した熱硬化性樹脂、感光化した熱硬化性樹脂と熱可塑性樹脂の複合体が望ましい。感光化することにより、露光、現像により、バイアホールを容易に形成できるからである。また、熱可塑性樹脂と複合化することにより韌性を向上させることができ、導体回路のピール強度の向上、ヒートサイクルによるバイアホール部分のクラック発生を防止できるからである。具体的には、エポキシ樹脂をアクリル酸やメタクリル酸などと反応させたエポキシアクリレートやエポキシアクリレートとポリエーテルスルホンとの複合体がよい。エポキシアクリレートは、全エポキシ基の20~80%がアクリル酸やメタクリル酸などと反応したものが望ましい。

【0032】上記無電解めっき用接着剤において、前記耐熱性樹脂粒子としては、①平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末、②平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を凝集させて平均粒径 $2\sim10\mu\text{m}$ の大きさとした凝集粒子、③平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末との混合物、④平均粒径が $2\sim10\mu\text{m}$ の耐熱性樹脂粉末の表面に平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末または無機粉末のいずれか少なくとも1種を付着させてなる疑似粒子から選ばれることが望ましい。これらは、複雑なアンカーを形成できるからである。耐熱性樹脂粒子の樹脂としては、エポキシ樹脂、アミノ樹脂（メラミン樹脂、尿素樹脂、グアニン樹脂）などがよい。特に、エポキシ樹脂は、そのオリゴマーの種類、硬化剤の種類、架橋密度を変えることにより任意に酸や酸化剤に対する溶解度を変えることができる。例えば、ビスフェノールA型エポキシ樹脂オリゴマーをアミン系硬化剤で硬化処理したものは、酸化剤に溶解しやすい。しかし、ノボラックエポキシ樹脂オリゴマーをイミダゾール系硬化剤で硬化させたものは、酸化剤に溶解しにくい。

【0033】なお、本発明の方法では、上記樹脂絶縁層は、1回の塗布で形成される必要はなく、複数回塗布することにより形成してもよい。例えば、最初に未硬化の樹脂絶縁材を塗布し、これを乾燥した後、さらに無電解めっき用接着剤を塗布して2層構造の樹脂絶縁層とすることができる。また、下層を平均粒径が $0.1\sim0.3\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末を含有する無電解めっき用接着剤の層とし、上層を平均粒径が $10\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末と平均粒径が $2\mu\text{m}$ 以下の耐熱性樹脂粉末の混合物を含有する無電解めっき用接着剤の層とした2層構造の樹脂絶縁層とすることも可能である。

【0034】(3) 上記(2)で形成した樹脂絶縁層を乾燥

した後、感光性樹脂の場合は、露光、現像することにより、また、熱硬化性樹脂の場合は、熱硬化したのちレーザー加工することにより、バイアホール用の開口部を設ける。

【0035】(4) 次に、めっきレジストを形成する。特に本発明では、基板上に、前述した熱可塑性樹脂と感光性樹脂の混合樹脂を樹脂成分とする組成物の溶液を塗布して乾燥し、紫外線を照射して露光し、現像処理したのち硬化させることにより、めっきレジストを形成することが望ましい。

【0036】(5) 前記(4)で形成しためっきレジストの側壁部を含む表面は、溶剤にて処理することによって熱可塑性樹脂部分のみを溶解除去して粗面化される。ここで、めっきレジストの表面に露出している熱可塑性樹脂の溶解除去は、めっきレジストを有する基板を溶剤に浸漬するか、または基板に溶剤をスプレーするなどの手段によって行う。なお、上記組成物以外の市販等のめっきレジスト組成物を用いて形成されためっきレジストは、クロム酸や過マンガン酸カリウムなどの酸化剤による浸漬処理やスプレー処理によって、その表面が粗面化される。

【0037】(6) 前記(5)でめっきレジストの表面を粗面化した後、その基板表面に触媒核を付与する。このとき、触媒核は、導体パターン形成面のみならず、めっきレジストの表面にも付与される。この触媒核の付与には、貴金属イオンや貴金属コロイドなどを用いることが望ましく、一般的には、塩化パラジウムやパラジウムコロイドを使用する。なお、触媒核を固定するために加熱処理を行うことが望ましい。このような触媒核としてはパラジウムがよい。

【0038】(7) 前記(6)の処理を終えた基板の表面に一次めっきを施す。このとき、一次めっき膜は、導体パターン形成面のみならず、めっきレジストの表面にも形成される。この一次めっきとしては、銅、ニッケル、コバルトおよびリンから選ばれる少なくとも2種以上の金属イオンを使用した合金めっきであることが望ましい。この理由は、これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。上記一次めっきの無電解めっき液において、銅、ニッケルおよびコバルトから選ばれる少なくとも2種以上の金属イオンを使用することが必要であるが、この理由は、これらの合金は強度が高く、ピール強度を向上させることができるからである。

【0039】上記一次めっきの無電解めっき液において、銅、ニッケル、コバルトイオンと塩基性条件下で安定した錯体を形成する錯化剤としては、ヒドロキシカルボン酸を用いることが望ましい。上記一次めっきの無電解めっき液において、金属イオンを還元して金属元素にするための還元剤は、アルデヒド、次亜リン酸塩（ホスフィン酸塩と呼ばれる）、水素化ホウ素塩、ヒドラジン

から選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。これらの還元剤は、水溶性であり、還元力に優れるからである。特に、ニッケルを析出させる点では次亜リン酸塩が望ましい。上記一次めっきの無電解めっき液において、塩基性条件下に調整するためのpH調整剤としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種の塩基性化合物を用いることが望ましい。塩基性条件下において、ヒドロキシカルボン酸はニッケルイオンなどと錯体を形成するからである。このヒドロキシカルボン酸としては、クエン酸、リンゴ酸、酒石酸などが望ましい。これらは、ニッケル、コバルト、銅と錯体を形成しやすいからである。前記ヒドロキシカルボンの濃度は0.1~0.8Mであることが望ましい。この理由は、0.1Mより少ないと十分な錯体が形成できず、異常析出や液の分解が生じる。一方、0.8Mを超えると析出速度が遅くなったり、水素の発生が多くなったりするなどの不具合が発生するからである。

【0040】上記一次めっきの無電解めっき液は、ビピリジルを含有してなることが望ましい。この理由は、ビピリジルはめっき浴中の金属酸化物の発生を抑制してノジュールの発生を抑制できるからである。なお、銅イオン、ニッケルイオン、コバルトイオンは、硫酸銅、硫酸ニッケル、硫酸コバルト、塩化銅、塩化ニッケル、塩化コバルトなどの銅、ニッケル、コバルトの化合物を溶解させることにより供給する。

【0041】このような無電解めっき液により形成された一次めっき膜は、無電解めっき用接着剤層の粗化面に対する追従性に優れ、粗化面の形態をそのままトレースする。そのため、一次めっき膜は、粗化面と同様にアンカーを持つ。従って、この一次めっき膜上に形成される二次めっき膜は、このアンカーにより、密着性が確保されるのである。従って、一次めっき膜は、ピール強度を支配するために、上述したような無電解めっき液によって析出する強度が高いめっき膜が望ましく、一方、二次めっき膜は、電気導電性が高く、析出速度が早いことが望ましいので、複合めっきよりも単純な銅めっき液によって析出するめっき膜が望ましい。

【0042】(8) 上記(7)で形成した一次めっき膜の上に二次めっきを施す。この二次めっきによるめっき膜は、銅めっき膜であることが望ましい。上記二次めっきの無電解めっき液は、銅イオン、トリアルカノールアミン、還元剤、pH調整剤からなる無電解めっき液において、銅イオンの濃度が0.005~0.015mol/l、pH調整剤の濃度が0.25~0.35mol/lであり、還元剤の濃度が0.01~0.04mol/lである無電解めっき液を用いることが望ましい。このめっき液は、浴が安定であり、ノジュールなどの発生が少ないからである。上記二次めっきの無電解めっき液において、トリアルカノールアミンの濃度は0.1~0.8Mであることが望ましい。この範囲で

めっき析出反応が最も進行しやすいからである。このトリアルカノールアミンは、トリエタノールアミン、トリイソバノールアミン、トリメタノールアミン、トリブロパノールアミンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性だからである。上記二次めっきの無電解めっき液において、還元剤は、アルデヒド、次亜リン酸塩、水素化ホウ素塩、ヒドラジンから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。水溶性であり、塩基性条件下で還元力を持つからである。pH調整剤は、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、水酸化カルシウムから選ばれる少なくとも1種であることが望ましい。

【0043】(8) めっきレジスト上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去する。この除去は、研磨あるいはエッチングにより行うことができる。特に研磨は、基板表面を平滑化するという点でより有利である。これにより、一次めっき膜と二次めっき膜からなるバイアホールを含む導体回路が形成される。

【0044】(9) さらに、必要に応じて(2)~(8)の処理を繰り返して、所望の多層プリント配線板を得る。こうして得られた多層プリント配線板の表層は、表面が粗化された樹脂絶縁層のその粗化面にめっきレジストが形成され、このめっきレジストの導体回路と接触するその側壁部が粗面化され、そのめっきレジストの非形成面に導体回路が露出した状態で設けられた構造になっている。このため、露出した上記導体回路は、はんだ層を形成する部分に開口を有するソルダーレジストで被覆して保護する。

【0045】(10) そして、上記ソルダーレジスト開口部のはんだ層を形成する部分(パッド部分)に、ニッケルー金めっきを施し、この部分に、はんだ転写法やスクリーン印刷法などにより、はんだ層を形成する。なお、はんだ転写法は、フィルム上にはんだパターンを形成し、このはんだパターンをパッドに接触させながら加熱リフローしてはんだをパッドに転写する方法である。なお、はんだ層ははんだバンプであってもよい。

【0046】

【実施例】以下に、本発明を実施例を用いて説明する。

(1) 厚さ1mmのガラスエポキシ樹脂またはBT(ビスマレイミドトリアジン)樹脂からなる基板1の両面に18μmの銅箔9がラミネートされてなる銅張積層板を出発材料とした(図1(a)参照)。この銅張積層板の銅箔9を常法に従いパターン状にエッチングすることにより、基板1の両面に内層銅パターン2を形成した(図1(b)参照)。

【0047】(2) 前記(1)で内層銅パターン2を形成した基板を水洗いし、乾燥した後、その基板を酸性脱脂してソフトエッチングし、次いで、塩化バラジウムと有機酸からなる触媒溶液で処理してPd触媒を付与し、この触媒を活性化した後、無電解めっき浴にてめっきを施し、銅導電体とバイアホールパッドの表面にCu-Ni-P

合金の厚さ $2.5\text{ }\mu\text{m}$ の凹凸層(粗化面)を形成した。そしてさらに、その基板を水洗いし、ホウ酸化スズーチオ尿素液からなる無電解スズめっき浴に 50°C で1時間浸漬し、前記Cu-Ni-P合金の粗化面の表面に厚さ $0.3\text{ }\mu\text{m}$ のスズ置換めっき層を形成した。

【0048】(3) クレゾールノボラックエポキシ樹脂の25%アクリル化物(日本化薬製)70重量部、ポリエーテルスルフォン(三井東圧製)25重量部、ベンゾフェノン4重量部、ミヒラーケトン0.4重量部およびイミダゾール系硬化剤を混合した後、N-メチルピロリドン(NMP)を添加しながらホモディスパ搅拌器で粘度30Pa·sに調整し、さらに3本ロールで混練して層間絶縁剤を得た。

【0049】(4) DMDG(ジメチルグリコールジメチルエーテル)に溶解したクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製、分子量2500)の25%アクリル化物を70重量部、ポリエーテルスルフォン(PES)30重量部、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN)4重量部、感光性モノマーであるカブロラクトン変成トリス(アクロキシエチル)イソシアヌレート(東亜合成製、商品名:アロニックスM325)10重量部、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)5重量部、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)0.5重量部、さらにこの混合物に対してエポキシ樹脂粒子の平均粒径 $5.5\text{ }\mu\text{m}$ のものを35重量部、平均粒径 $0.5\text{ }\mu\text{m}$ のものを5重量部を混合した後、ノルマルメチルピロリドン(NMP)を添加しながら混合し、ホモディスパー搅拌機で粘度2000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して感光性接着剤溶液を得た。

【0050】(5) 前記(3)で得た層間絶縁剤を、前記(2)の処理を終えた基板の両面に、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で乾燥(ブリベーク)を行い、絶縁剤層3を形成した。さらに絶縁剤層3の上に、前記(4)で得た感光性接着剤溶液を、ロールコータを用いて塗布し、水平状態で20分間放置してから、 60°C で乾燥(ブリベーク)を行い、接着剤層4を形成した(図1(c)参照)。

【0051】(6) 前記(5)で絶縁剤層3と接着剤層4からなる層間樹脂絶縁層を形成した基板の両面に、バイアホールが描画されたフォトマスクフィルムを載置し、紫外線を照射して露光する。

(7) 露光した基板をトリエチレングリコールジメチルエーテル(DMTG)でスプレー現像することにより、層間樹脂絶縁層に $100\text{ }\mu\text{m}$ のバイアホールとなる開口を形成した。さらに、当該基板を超高压水銀灯にて $3000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後 150°C で5時間加熱処理することにより、フォトマスクフィルムに相当する寸法精度に優れた開口(バイアホール形成用開口5)を有する厚さ $50\text{ }\mu\text{m}$ の層間樹脂絶縁層(2層構造)を形成した。なお、バイアホールとなる開口には、スズ

メッキ層を部分的に露出させる。

【0052】(8) 前記(6)、(7)でバイアホール形成用開口5を形成した基板を、クロム酸に2分間浸漬し、次いで、層間樹脂絶縁層中のエポキシ樹脂粒子を溶解して、当該層間樹脂絶縁層の表面を粗化し、その後、中和溶液(シブレイ社製)に浸漬したから水洗いした(図1(d)参照)。

【0053】(9) DMDGに溶解させた60重量部のクレゾールノボラック型エポキシ樹脂(日本化薬製)のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー(分子量4000)を 46.67 g 、メチルエチルケトンに溶解させた80重量部のビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェル製、エビコート1001) 15.0 g 、イミダゾール硬化剤(四国化成製、商品名:2E4MZ-CN) 1.6 g 、感光性モノマーである多価アクリルモノマー(日本化薬製、商品名:R604)3g、同じく多価アクリルモノマー(共栄社化学製、商品名:DPEGA)1.5gを混合し、さらにこれらの混合物の全重量に対して0.5重量部の2-エチルヘキシリアルクリート、ブチルアクリレート、エチルアクリレート、ヒドロキシアクリレートからなるアクリル酸エステルポリマーを 0.36 g 、NMPに溶解させた30%ポリエーテルスルフォン(PES)を 12 g 混合して搅拌して混合液Aを調製した。一方で、光開始剤としてのベンゾフェノン(関東化学製)2g、光増感剤としてのミヒラーケトン(関東化学製)0.2gを 40°C に加温した3gのDMDGに溶解させて混合液Bを調製した。上記混合液Aと上記混合液Bを混合搅拌して液状レジスト組成物を得た。

【0054】(10) 上記(8)の処理を終えた基板の両面に、上記液状レジスト組成物をロールコーティング用いて塗布し、 70°C で60分の乾燥を行い、PESとエポキシアクリレートを相分離させて、厚さ $30\text{ }\mu\text{m}$ 樹脂層を形成した。

【0055】(11) 上記(10)で形成した樹脂層にパターンが描画されたマスクを積層し、 $1000\text{mJ}/\text{cm}^2$ の条件で紫外線を照射して露光し、次いで、 75°C で15分の加熱処理を行って硬化した。

【0056】(12) 上記(11)で露光した樹脂層をDMTG+水からなる現像液で溶解現像し、基板上に導体回路パターン部の抜けためっきレジストを形成し、更に、超高压水銀灯にて $6000\text{mJ}/\text{cm}^2$ で露光し、 100°C で1時間、その後、 150°C で3時間の加熱処理を行い、層間樹脂絶縁層の上に永久レジスト6を形成した。

【0057】(13) 前記(12)で形成した永久レジスト6に対し、N-メチルピロリドン(NMP)を吹きつけて、永久レジスト6の側壁部を含む表面に存在するPESのみを選択的に溶解除去することにより、永久レジスト6の表面を粗面化した(図1(e)参照)。

【0058】(14) 前記(13)で粗面化処理を行った基板に対し、パラジウム触媒(アトテック製)を付与すること

により、めっきレジストの表面を含む基板表面全体に触媒核10を付けた。

【0059】(15)前記(14)の処理を終えた基板に、予め、めっき前処理（具体的には硫酸処理等および触媒核の活性化）を行い、その後、無電解銅めっき浴（一次めっき浴、二次めっき浴）による無電解めっきによって、めっきレジスト表面および導体パターン形成部に厚さ15μm程度の無電解銅めっきを析出させた（図1(f)参照）。

【0060】(16)前記(15)でアディティブ法による導体層を形成した基板の片面を、ベルトサンダーを用い、#600のベルト研磨紙により研磨し、めっきレジスト上の導体パターン非形成面に析出した無電解めっき膜を除去して、外層銅パターン7、バイアホール8を形成した。このとき、永久レジストの表面とバイアホールを含む導体回路の最上面とが同一平面上に揃うまで研磨した。次いで、ベルトサンダーによる傷を取り除くために、バフ研磨を行った（バフ研磨のみの研磨でもよい）。このような一連の研磨を基板の他方の面についても同様に行い、基板両面がフラット（平滑）なプリント基板を形成した（図1(g)参照）。

【0061】(17)前述した工程を繰り返すことにより、アディティブ法による導体層を更にもう一層形成した。そして、このように配線層をビルトアップして行くことにより6層の多層プリント配線板を製造した（図1(h)参照）。

【0062】（比較例）基本的に実施例と同様であるが、DMDGに溶解させたクレゾールノボラック型エポキシ樹脂（日本化薬製、商品名：EOCN-103S）のエポキシ基50%をアクリル化した感光性付与のオリゴマー（分子量4000）、イミダゾール硬化剤（四国化成製、商品名：2E4MZ-CN）、感光性モノマーであるアクリル系イソシアネート（東亜合成製：商品名アロニックスM215）、光開始剤としてのベンゾフェノン（関東化学製）、光増感剤としてのミヒラーケトン（関東化学製）を以下の組成でNMPを用いて混合して、ホモディスパー攪拌機で粘度3000cpsに調整し、続いて3本ロールで混練して得た液状レジスト組成物を用い、多層プリント配線板を製造した。

レジスト組成物；感光性エポキシ/PES/M215/BP/MK/イミダゾール=70/30/10/5/0.5/5

なお、本比較例では、層間樹脂絶縁層の表面を粗化した後、触媒核を付与した基板上に、上記液状レジスト組成

物を塗布して乾燥し、露光、現像処理して硬化させて、めっきレジストを形成した。このとき、めっきレジスト表面の粗化処理は行わなかった。

【0063】上記の実施例と比較例で製造した多層プリント配線板について、-65°C～125°Cで2000回のヒートサイクル試験を行った。その結果、実施例では、導体回路とめっきレジストの界面に接する上下の層間樹脂絶縁層に、何らクラックは発生しなかった。これに対し比較例では、図2に示すように、導体回路とめっきレジストの界面に接する上下の層間樹脂絶縁層に、クラックが発生した。

【0064】即ち、配線基板の研磨によって導体回路が塑性変形すると、導体回路とめっきレジストの界面には図2および図3に示すような突起が生じる。本発明によれば、この研磨面の上にさらに層間樹脂絶縁層を形成しても、ヒートサイクル試験により、層間樹脂絶縁層にクラックは発生しないことが確認できた。

【0065】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、めっきレジストのめっき導体と接触する部分が粗面化されるので、耐熱性や電気特性に優れることはもちろん、とくにめっきレジストと導体回路との密着性が極めて優れ、かつヒートサイクル特性等の信頼性にも優れたプリント配線板を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例における本発明にかかるプリント配線板の一製造工程を示す図である。

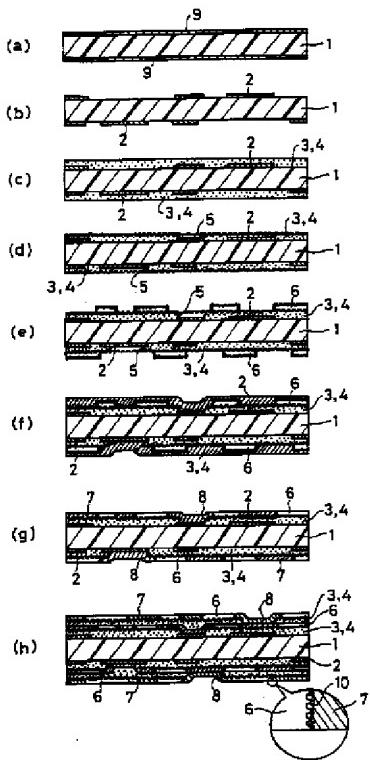
【図2】比較例のプリント配線板に関するヒートサイクル試験後の状態を示す拡大断面略図である。

【図3】実施例のプリント配線板に関するヒートサイクル試験後の状態を示す拡大断面略図である。

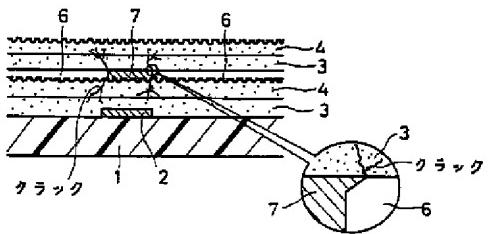
【符号の説明】

- 1 基板
- 2 内層銅パターン
- 3 絶縁剤層（層間樹脂絶縁層）
- 4 接着剤層（層間樹脂絶縁層）
- 5 バイアホール用開口
- 6 めっきレジスト（永久レジスト）
- 7 外層銅パターン（めっきレジストを介した導体回路）
- 8 バイアホール
- 9 銅箔
- 10 めっき用触媒核

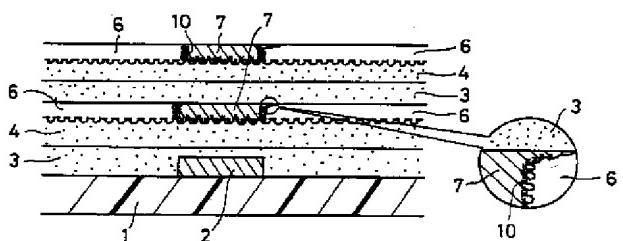
【図1】



【図2】



【図3】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-107436
(43)Date of publication of application : 24.04.1998

(51)Int.Cl. H05K 3/46
H05K 3/04
H05K 3/10

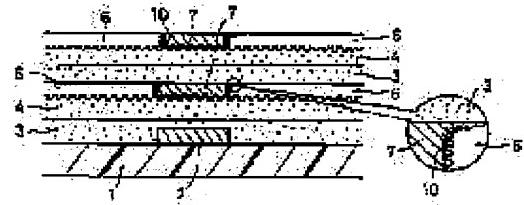
(21)Application number : 08-257055 (71)Applicant : IBIDEN CO LTD
(22)Date of filing : 27.09.1996 (72)Inventor : ONO YOSHITAKA

(54) PRINTED WIRING BOARD AND MANUFACTURING METHOD THEREOF

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a printed wiring board with improved adhesion between a plate resist and a conductor circuit and improved reliability for heat-cycle characteristics, etc., and to provide a method for advantageously manufacturing this printed wiring board.

SOLUTION: A printed wiring board comprises a conductor circuit 7 provided via a plate resist 6 in a part, wherein the plate resist is not formed on the surface of resin-insulating layers 3, 4 formed on a substrate 1. The side wall surface of a plate resist 6 brought into contact with the conductor circuit 7 is roughened, and plating catalyzer nuclei 10 are applied to the roughened side wall surface. Upon the formation of the conductor circuit 7 through electroless plating, the surface, including the side wall part of the plated resist 6 is roughened, and the plating catalyzer nuclei 10 are applied to the entire surface of the substrate including the surface of this plate resist 6, then the electroless plating is carried out, and the electroless plated film, deposited on the surface part where the conductor circuit is not formed on the plate resist 6, is removed.



*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]In a printed wired board which establishes a conductor circuit in the surface of a resin insulating layer formed on a substrate via plating resist at a plating-resist agensis portion, A printed wired board, wherein surface roughening of the side wall part to which said plating resist contacts a conductor circuit is carried out and a catalyst core for plating is given to the side wall part by which surface roughening was carried out.

[Claim 2]The printed wired board according to claim 1, wherein said plating resist uses as a resinous principle a resin complex which consists of thermoplastics and a photopolymer.

[Claim 3]The printed wired board according to claim 1, wherein said resin insulating layer is an adhesives layer for nonelectrolytic plating.

[Claim 4]The printed wired board according to claim 1 grinding and smoothing the surface of said plating resist so that it may come on the same flat surface as the surface of a conductor circuit.

[Claim 5]On a substrate, form a resin insulating layer, and rank second and plating resist is formed in a portion except a conductive pattern on the surface of a resin insulating layer, Then, in a manufacturing method of a printed wired board which forms a conductor circuit by nonelectrolytic plating in a plating-resist agensis portion, Surface roughening of the surface containing a side wall part of plating resist is carried out in formation of a conductor circuit by said nonelectrolytic plating, A manufacturing method of a printed wired board characterized by what an electroless plating film which deposited in a conductive pattern agensis side on plating resist is removed for after giving a catalyst core for plating to the whole substrate face including the surface of this plating resist and performing nonelectrolytic plating.

[Claim 6]In formation of said plating resist, apply on a substrate a constituent which uses mixed resin of thermoplastics and a photopolymer as a resinous principle, and it dries, The manufacturing method according to claim 5 characterized by what dissolution removal is carried out and is done for the surface roughening only of the thermoplastics portion of said mixed resin by processing with a solvent exposure and the surface including a wall surface of the plating resist at the same time it carries out a development and makes it harden.

[Claim 7]The manufacturing method according to claim 5 forming said resin insulating layer using adhesives for nonelectrolytic plating.

[Claim 8]The manufacturing method according to claim 5 grinding and smoothing the surface of said plating resist so that it may come on the same flat surface as the surface of a conductor circuit.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]**[0001]**

[Field of the Invention]Especially this invention is proposed about the method of manufacturing advantageously the printed wired board which was excellent in reliability, such as the adhesion of plating resist and a conductor circuit, and the thermo-cycle characteristic, about a printed wired board and its manufacturing method, and this printed wired board.

[0002]

[Description of the Prior Art]On a substrate, an additive patchboard forms a resin insulating layer (adhesives layer for nonelectrolytic plating), and, subsequently to a conductive pattern agensis portion, forms plating resist.

Then, it is manufactured through the process including a series of processings of performing nonelectrolytic plating to the portion except this plating resist, and forming a conductor circuit.

[0003]What was constituted from a layer of the resin composition which consists of the acrylate and the imidazole hardening agent of cresol novolak type epoxy resin is known as the above-mentioned plating resist formed in this additive patchboard is indicated by JP,6-3179045,A.

[0004]Such an additive patchboard constitutes plating resist from a layer of a resin composition, and, on the other hand, a coefficient of thermal expansion differs between said plating resist which touches mutually from constituting a conductor circuit from a metal layer in the wall surface which meets, and said conductor circuit remarkably. Plating resist made the smooth field conventionally the wall surface in contact with a conductor circuit from the request of the fine pattern.

[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]Therefore, in the case of the printed wired board made to remain as a permanent resist, on a substrate plating resist in the wall surface of plating resist and a conductor circuit which meets. Since good adhesion was not acquired but coefficients of thermal expansion moreover differed mutually although it is smooth therefore, there was a problem that a crack occurred towards a resin insulating layer (adhesives layer for nonelectrolytic plating) by a thermo cycle.

[0006]The surface of the wiring board which established the conductor circuit in the resist agensis portion via plating resist is ground and smoothed, There was a problem that a crack occurred towards a resin insulating layer from the interface of plating resist and a conductor circuit by a thermo cycle also in the case of the printed wired board which furthermore forms a resin insulating layer and a conductor circuit on it. A conductor circuit carries out plastic deformation of this reason to a polishing direction by polish, the projection of it is possible, stress concentrates it on this projection according to the coefficient-of-thermal-expansion difference of plating resist and a conductor circuit, and it is thought that a crack occurs from here.

[0007]The main purpose of this invention is to provide the printed wired board which solved the problem which the advanced technology has, and which was mentioned above, and was extremely excellent in the adhesion of plating resist and a conductor circuit as well as especially the thing to excel in heat resistance or an electrical property, and was excellent also in reliability, such as the thermo-cycle characteristic. Other purposes of this invention are to provide the method for manufacturing the above-mentioned printed wired board advantageously.

[0008]

[Means for Solving the Problem] An artificer came to complete an invention which considers contents shown below as gist composition, as a result of inquiring wholeheartedly towards realization of the above-mentioned purpose. Namely, (1) A printed wired board of this invention, In a printed wired board which establishes a conductor circuit in the surface of a resin insulating layer formed on a substrate via plating resist at a plating-resist agensis portion, Surface roughening of the side wall part to which said plating resist contacts a conductor circuit is carried out, and a catalyst core for plating is given to the side wall part by which surface roughening was carried out.

[0009] In the above-mentioned printed wired board concerning this invention here said plating resist, It is desirable to use as a resinous principle a resin complex which consists of thermoplastics and a photopolymer, and, as for said resin insulating layer, it is desirable that it is an adhesives layer for nonelectrolytic plating, and, as for the surface of said plating resist, it is desirable to be ground and smoothed so that it may come on the same flat surface as the surface of a conductor circuit.

[0010](2) A manufacturing method of the above-mentioned printed wired board concerning this invention, On a substrate, form a resin insulating layer, and rank second and plating resist is formed in a portion except a conductive pattern on the surface of a resin insulating layer, Then, in a manufacturing method of a printed wired board which forms a conductor circuit by nonelectrolytic plating in a plating-resist agensis portion, Surface roughening of the surface containing a side wall part of plating resist is carried out in formation of a conductor circuit by said nonelectrolytic plating, After giving a catalyst core for plating to the whole substrate face including the surface of this plating resist and performing nonelectrolytic plating, an electroless plating film which deposited in a conductive pattern agensis side on plating resist is removed.

[0011] In the above-mentioned manufacturing method concerning this invention, in formation of said plating resist here, On a substrate, apply a constituent which uses mixed resin of thermoplastics and a photopolymer as a resinous principle, and it dries, What dissolution removal is carried out and is done for the surface roughening only of the thermoplastics portion of said mixed resin is desirable by processing with a solvent exposure and the surface containing a side wall part of the plating resist at the same time it carries out a development and makes it harden. As for said resin insulating layer, forming using adhesives for nonelectrolytic plating is desirable, and, as for the surface of said plating resist, it is desirable to grind and smooth so that it may come on the same flat surface as the surface of a conductor circuit.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention carries out surface roughening of the surface containing the side wall part of plating resist in formation of the conductor circuit by nonelectrolytic plating, After giving a catalyst core to the whole substrate face including the surface of this plating resist and performing nonelectrolytic plating, the feature is at the point of removing the electroless plating film which deposited in the conductive pattern agensis side on plating resist.

[0013] Since plating will deposit in this split face and a conductor will be formed in it if surface roughening of that side wall part in contact with the conductor circuit of plating resist is carried out by this, Plating resist and a plating conductor stick firmly, stress occurs by extension in the resin insulating layer which touches the interface of a conductor circuit and plating resist at the time of a thermo cycle, and a crack does not arise. The surface of the wiring board which established the conductor circuit in the plating-resist agensis portion via plating resist is ground and smoothed, Plating resist and the conductor circuit which were ground also in the case of the printed wired board which furthermore forms a resin insulating layer and a conductor circuit on it can maintain the state where it stuck thoroughly, and a crack does not generate them towards a resin insulating layer from the interface of plating resist and a conductor circuit by a thermo cycle.

[0014] Here, in considering it as the method of carrying out surface roughening of the surface of plating resist and using commercial plating resist, there is processing by oxidizers, such as chromic acid and potassium permanganate. It is desirable to carry out surface roughening of the surface of plating resist by processing by a solvent using plating resist which uses as a resinous principle especially the resin complex which consists of thermoplastics and a photopolymer by this invention.

[0015] Namely, if apply on a substrate the constituent (plating resist composition) which uses mixed resin of thermoplastics and a photopolymer as a resinous principle, it dries, the development is exposed and carried out and it is made to harden, Plating resist which uses as a resinous principle the resin complex in the state where thermoplastics was scattered in the resin matrix of a

photopolymer is formed in a conductive pattern agenesis portion. And if said plating resist is processed with a solvent by one side, the photopolymer of said resin complex will not dissolve in a solvent, but dissolution removal only of the thermoplastics of said resin complex which exists in the surface portion of plating resist will be selectively carried out with a solvent. As a result, an anchor (hollow) is formed and the surface containing the side wall part of plating resist turns into a roughened surface.

[0016]As for the above-mentioned resin complex which uses thermoplastics and a photopolymer as a resinous principle, in such this invention, it is desirable that it is a resin complex which has the structure in which thermoplastics and a photopolymer carried out phase separation, for example, spherical domain structure, and co-continuous structure. Here, spherical domain structure means here the structure in the state where the island of thermoplastics distributed in the sea of a photopolymer, and co-continuous structure means the structure in the state where the spherical particle of thermoplastics continued into the matrix of a photopolymer, it was connected, and one phase was formed. Since the phase of thermoplastics exists clearly in a photosensitive resin matrix, dissolution removal only of the thermoplastics is carried out selectively, and the resin complex which has such structures can form in a resist surface the roughened surface which has clear unevenness (anchor), if this is processed with a solvent.

[0017]As for plating resist which uses the above-mentioned resin complex as a resinous principle, in this invention, it is desirable to apply the plating-resist constituent which uses mixed resin of thermoplastics and a photopolymer as a resinous principle, to dry and rank second on a substrate, and to form by stiffening this, after carrying out a development, exposure and. Here, the above-mentioned photopolymer has desirable acrylate of novolak type epoxy resin. It is because novolak type epoxy resin has an upright skeleton and it excels in basicity-proof. As novolak type epoxy resin, cresol novolak type epoxy resin and phenol novolak type epoxy resin are desirable. As the above-mentioned thermoplastics, polyether sulphone, polystyrene, polyethylene, polyvinyl chloride, etc. are mentioned.

[0018]As a hardening agent of the above-mentioned photopolymer which is a resinous principle of a plating-resist constituent, it is desirable to use an imidazole hardening agent. Especially the epoxy resin hardened with the imidazole hardening agent is because it excels in heat resistance or chemical resistance and excels in the characteristic to a base.

[0019]The liquefied thing of this imidazole hardening agent is desirable at 25 **. It is because uniform kneading is difficult and the more liquefied one can knead uniformly with powder. As such a liquefied imidazole hardening agent, 1-benzyl-2- [- Ethylimidazole (name of article: 2E4MZ) is mentioned.] Methylimidazole (name of article: 1 B-2 MZ), 1-cyanoethyl- 2 - Ethyl- 4 - Methylimidazole (name of article: 2E4 MZ-CN), 4-methyl- 2 As for the addition of an imidazole hardening agent, it is desirable to consider it as 1 to 10 % of the weight. It is because it will be easy to carry out homogeneous mixing if this reason has an addition within the limits of this.

[0020]In the plating-resist constituent concerning such this invention. In addition, addition mixing of the acrylic ester polymer as a photosensitive monomer and a leveling agent can be carried out for thermosetting resin and a resolution improvement for the Michler's ketone and heat resistance which are the benzophenone and the sensitizer which are initiators, the improvement of basicity-proof, and flexible grant.

[0021]As for the Michler's ketone which is the benzophenone and the sensitizer (photopolymerization auxiliary agent) which are initiators (photopolymerization initiator), it is desirable to make it dissolve simultaneously into the heated glycol ether system solvent, and to dissolve this in the resin mixture (plating-resist constituent) of a photopolymer and thermoplastics. It is because the solubility to the above-mentioned solvent is low, and it will deposit only by a Michler's ketone if dissolution residue arises and it is made ordinary temperature, even if it heats. Although the reason which will be thoroughly dissolved if benzophenone and a Michler's ketone are simultaneously mixed in the above-mentioned solvent is unknown, It became benzophenone and the structure where a Michler's ketone was similar to a complex in a solvent, and presumes whether to improve the solubility of a Michler's ketone by forming a structure similar to this complex. Since benzophenone and a Michler's ketone dissolve thoroughly into a glycol ether system solvent according to such a method, said resin mixture in which this was dissolved serves as a uniform phase. As a result, an unexposed part can expose and remove the layer of said resin mixture thoroughly by a development.

[0022]As for the above-mentioned glycol ether system solvent in which benzophenone and a Michler's ketone are dissolved, it is desirable that they are diethylene glycol dimethyl ether (DMDG) and/or triethylene glycol wood ether (DMTG). These solvents are because benzophenone and a Michler's ketone can be thoroughly dissolved by warming at about 30-50 **.

[0023]As for the above-mentioned thermosetting resin as an addition ingredient, it is desirable that it is bisphenol type epoxy resin. It is because bisphenol type epoxy resin can raise basicity-proof. The latter is good when the former thinks spreading nature as important, in there being a bisphenol A type epoxy resin and bisphenol F type epoxy resin in bisphenol type epoxy resin and thinking basicity-proof as important.

[0024]Acrylic ester polymer as an addition ingredient can make the whole plating-resist constituent equalize. In this case, kneading carried out in order to obtain liquid resist like before becomes unnecessary. Since the necessity of distributing a defoaming agent in a resist composition is lost according to such acrylic ester polymer, the development remainder is not generated and a resist surface can be made smooth. Acrylic ester polymer is a molecular weight. It is 500-5000 and is the polymer which polymerized one sort or two sorts or more of things of ester of acrylic acid or methacrylic acid, and alcohol.

[0025]The plating-resist constituent which blended the above-mentioned addition ingredient in this invention, Carry out dissolution mixing of benzophenone and the Michler's ketone simultaneously desirably at the warmed glycol ether system solvent, and mixed liquor is prepared, The acrylate of this mixed liquor and novolak type epoxy resin, thermoplastics, and an imidazole hardening agent are mixed, acrylic ester polymer, a photosensitive monomer, bisphenol type epoxy resin, etc. are mixed further if needed, and it is obtained by preparing a homogeneous solution.

[0026]In this invention, by processing with a solvent the surface including a wall surface, plating resist formed using the plating-resist constituent mentioned above carries out dissolution removal only of the thermoplastics portion, and surface roughening is carried out.

[0027]As the above-mentioned solvent used here for surface roughening of plating resist, There are glycol ether system solvents, such as DMDG (diethylene glycol dimethyl ether) and DMTG (triethylene glycol wood ether), NMP (N-methyl pyrrolidone), DMF (dimethylformamide), a methylene chloride, etc.

[0028]Below, the manufacturing method of the printed wired board concerning this invention is explained.

(1) Form an inner layer copper pattern on the surface of a core substrate first. . [whether formation of the copper pattern to this substrate is performed by etching copper clad laminate, and] Or the adhesives layer for nonelectrolytic plating is formed in substrates, such as a glass epoxy board, a polyimide substrate, a ceramic substrate, and a metal substrate, and this adhesive layer surface is roughened, it is considered as a roughened surface, and there is a method of performing nonelectrolytic plating here and performing it here. A through hole is formed in a core substrate and the wiring layer of the surface and a rear face can electrically be connected to it via this through hole.

[0029](2) Next, the above A resin insulating layer is formed on the substrate which formed the inner layer copper pattern by (1). It is desirable to use the adhesives layer for nonelectrolytic plating as a resin insulating layer by this invention especially.

[0030]These adhesives for nonelectrolytic plating have the optimal thing that comes to distribute the heat resistant resin particle by which curing treatment of the fusibility was carried out to acid or an oxidizer in acid or the heat resistant resin which is not hardened [poorly soluble] to an oxidizer. This is because a foxhole-like anchor can be formed in the surface and adhesion with a conductor circuit can be improved by dissolving and removing the heat resistant resin particle of fusibility to acid or an oxidizer.

[0031]In the above-mentioned adhesives for nonelectrolytic plating, the complex of the thermosetting resin sensitization-ized as poorly soluble heat resistant resin to acid or an oxidizer, the sensitization-ized thermosetting resin, and thermoplastics is desirable. By sensitization-izing, it is because exposure can be formed and a viahole can be easily formed by development. It is because toughness can be raised by composite-izing with thermoplastics and improvement in the peel strength of a conductor circuit and the crack generation of the viahole portion by a thermo cycle can be prevented. Specifically, the complex of epoxy acrylate and epoxy acrylate which made the epoxy

resin react to acrylic acid, methacrylic acid, etc., and polyether sulphone is good. That [epoxy acrylate's] to which 20 to 80% of all the epoxy groups reacted to acrylic acid, methacrylic acid, etc. is desirable.

[0032]In the above-mentioned adhesives for nonelectrolytic plating, as said heat resistant resin particle, ** The floc which mean particle diameter condensed heat resistant resin powder of 10 micrometers or less, and ** mean particle diameter made condense heat resistant resin powder of 2 micrometers or less, and was made into the size with a mean particle diameter of 2-10 micrometers, In mean particle diameter, the heat resistant resin powder and mean particle diameter of 10 micrometers or less ** A mixture with heat resistant resin powder of 2 micrometers or less, ** Even if the surface of heat resistant resin powder whose mean particle diameter is 2-10 micrometers has little mean particle diameter either as for heat resistant resin powder of 2 micrometers or less or inorganic powder, it is desirable to be chosen out of the false particles to which make one sort come to adhere. It is because these can form a complicated anchor. As resin of a heat resistant resin particle, an epoxy resin, amino resin (melamine resin, urea resin, guanamine resin), etc. are good. Especially the epoxy resin can change the solubility to acid or an oxidizer arbitrarily by changing the kind of the oligomer, the kind of hardening agent, and crosslinking density. For example, what carried out curing treatment of the bisphenol A type epoxy resin oligomer with the amine system hardening agent is easy to dissolve in an oxidizer. However, what stiffened novolak-epoxy-resin oligomer with the imidazole series hardening agent cannot dissolve in an oxidizer easily.

[0033]In the method of this invention, the above-mentioned resin insulating layer does not need to be formed by one spreading, and may be formed by carrying out multiple-times spreading. For example, after applying unhardened resin insulation to the beginning and drying this, the adhesives for nonelectrolytic plating can be applied further and it can be considered as the resin insulating layer of two-layer structure. Mean particle diameter a lower layer. It is considered as the layer of the adhesives for nonelectrolytic plating containing the heat resistant resin powder below 0.1 - 0.3 μm, It is also possible to consider it as the resin insulating layer of the two-layer structure used as the layer of the adhesives for nonelectrolytic plating with which mean particle diameter contains the upper-layer and the heat resistant resin powder and mean particle diameter of 10 micrometers or less contain the mixture of heat resistant resin powder of 2 micrometers or less.

[0034](3) the above (2) exposing in the case of a photopolymer and developing negatives, after drying the formed resin insulating layer — in the case of thermosetting resin, the opening for viaholes is provided by [which heat-hardened] carrying out after laser processing.

[0035](4) Next, form plating resist. It is desirable to form plating resist by applying the solution of the constituent which uses as a resinous principle mixed resin of the thermoplastics and the photopolymer which were especially mentioned above on the substrate in this invention, drying, and making it harden, after irradiating with ultraviolet rays and exposing and carrying out a development.

[0036](5) Above (4) By processing with a solvent, the surface containing the side wall part of formed plating resist carries out dissolution removal only of the thermoplastics portion, and surface roughening is carried out. Here, the substrate which has plating resist is immersed in a solvent, or carrying out the spray of the solvent to a substrate or other means perform dissolution removal of the thermoplastics exposed on the surface of plating resist. Surface roughening of the surface is carried out by dipping treatment and spray treatment according [plating resist formed using plating-resist constituents, such as marketing of those other than the above-mentioned constituent,] to oxidizers, such as chromic acid and potassium permanganate.

[0037](6) Above (5) A catalyst core is given to the substrate face after carrying out surface roughening of the surface of plating resist. A catalyst core is given to not only a conductive pattern forming face but the surface of plating resist at this time. It is desirable to grant of this catalyst core to use precious-metals ion, noble metal colloid, etc., and, generally, it uses a palladium chloride and palladium colloid for it. Heat-treating, since a catalyst core is fixed is desirable. As such a catalyst core, palladium is good.

[0038](7) Above (6) Primary plating is performed to the surface of the substrate which finished processing. A primary plating film is formed not only in a conductive pattern forming face but in the surface of plating resist at this time. It is desirable that it is an alloy plating which uses at least two or more sorts of metal ions chosen from copper, nickel, cobalt, and Lynn as this primary plating. These alloys have high intensity and this is because peel strength can be raised. In the electroless

plating liquid of the above-mentioned primary plating, although it is required to use at least two or more sorts of metal ions chosen from copper, nickel, and cobalt, these alloys have high intensity and this is because peel strength can be raised.

[0039]In the electroless plating liquid of the above-mentioned primary plating, it is desirable to use hydroxycarboxylic acid as a complexing agent which forms copper, nickel, and the complex stable under cobalt ion and basic conditions. As for the reducing agent for returning a metal ion and making it a metallic element, in the electroless plating liquid of the above-mentioned primary plating, it is desirable that it is at least one sort chosen from aldehyde, hypophosphite (called phosphinate), a boron hydride salt, and hydrazine. These reducing agents are water solubility and it is because it excels in reducing power. Hypophosphite is desirable at the point of depositing nickel especially. In the electroless plating liquid of the above-mentioned primary plating, it is desirable to use at least one sort of basic compounds chosen from sodium hydroxide, a potassium hydrate, and calcium hydroxide as a pH adjuster for adjusting under a basic condition. It is because hydroxycarboxylic acid forms nickel ion etc. and a complex under a basic condition. As this hydroxycarboxylic acid, citrate, malic acid, tartaric acid, etc. are desirable. It is because these tend to form nickel, cobalt, copper, and a complex. Concentration of said hydroxycarvone It is desirable that they are 0.1–0.8M. If less than this reason and 0.1M, enough complexes cannot be formed but disassembly of abnormal precipitation or liquid will arise. It is because the fault of a deposition rate becoming slow or generating of hydrogen increasing will occur on the other hand if 0.8 M is exceeded.

[0040]Containing a bipyridyl has [the electroless plating liquid of the above-mentioned primary plating] desirable things. This is because a bipyridyl controls generating of the metallic oxide under plating bath and can control generating of a nodule. A copper ion, nickel ion, and cobalt ion are supplied by dissolving the compound of copper, such as copper sulfate, nickel sulfate, cobalt sulfate, a copper chloride, nickel chloride, and a cobalt chloride, nickel, and cobalt.

[0041]The primary plating film formed with such electroless plating liquid is excellent in the flatness nature to the roughened surface of the adhesives layer for nonelectrolytic plating, and traces the gestalt of a roughened surface as it is. Therefore, a primary plating film has an anchor like a roughened surface. Therefore, as for the secondary plating film formed on this primary plating film, adhesion is secured by this anchor. Therefore, a primary plating film has a desirable plating film whose intensity which deposits with electroless plating liquid which was mentioned above is high in order to govern peel strength, and, on the other hand, a secondary plating film, Electric conductivity is high, and since it is desirable for a deposition rate to be early, the plating film which deposits with a copper plating solution simpler than composite coatings is desirable.

[0042](8) Above (7) Secondary plating is performed on the formed primary plating film. As for the plating film by this secondary plating, it is desirable that it is a copper-plating film. In the electroless plating liquid in which the electroless plating liquid of the above-mentioned secondary plating consists of a copper ion, TORIARUKA Norian amine, a reducing agent, and a pH adjuster, The concentration of a copper ion. The concentration of 0.005 – 0.015 mol/l and a pH adjuster is 0.25 – 0.35 mol/l, and it is desirable for the concentration of a reducing agent to use the electroless plating liquid which is 0.01 – 0.04 mol/l. It is because this plating liquid has a stable bath and there is little generating of a nodule etc. As for the concentration of TORIARUKA Norian amine, in the electroless plating liquid of the above-mentioned secondary plating, it is desirable that they are 0.1–0.8M. It is because a plating deposit reaction advances easiest in this range. As for this TORIARUKA Norian amine, it is desirable that it is at least one sort chosen from triethanolamine, Tori Isopar Nord amine, trimethane RUAMIN, and tripropanolamine. It is because it is water solubility. As for a reducing agent, in the electroless plating liquid of the above-mentioned secondary plating, it is desirable that it is at least one sort chosen from aldehyde, hypophosphite, a boron hydride salt, and hydrazine. It is water solubility and is because it has reducing power under basic conditions. As for a pH adjuster, it is desirable that it is at least one sort chosen from sodium hydroxide, a potassium hydrate, and calcium hydroxide.

[0043](8) Remove the electroless plating film which deposited in the conductive pattern agensis side on plating resist. Polish or etching can perform this removal. Especially polish is more advantageous at the point of smoothing a substrate face. The conductor circuit which contains by this the viahole which consists of a primary plating film and a secondary plating film is formed.

[0044](9) Necessity is accepted further. (2) – (8) Processing is repeated and a desired multilayer printed wiring board is obtained. In this way, the surface of the obtained multilayer printed wiring

board, Plating resist is formed in that roughened surface of the resin insulating layer by which the surface was roughened, surface roughening of that side wall part in contact with the conductor circuit of this plating resist is carried out, and it has structure established after the conductor circuit had been exposed to the agenesis side of that plating resist. For this reason, the exposed above-mentioned conductor circuit is covered with the solder resist which has an opening into the portion which forms a solder layer, and is protected into it.

[0045](10) And give nickel gilding to the portion (pad portion) which forms the solder layer of the above-mentioned solder resist opening, and form a solder layer in it with a solder replica method, screen printing, etc. at this portion. A solder replica method is the method of carrying out a heating reflow and transferring solder to a pad, forming a solder pattern on a film and contacting this solder pattern to a pad. A solder layer may be a solder vamp.

[0046]

[Example]An example is used for below and this invention is explained to it.

(1) Copper clad laminate which the 18-micrometer copper foil 9 comes to laminate to both sides of the substrate 1 which consists of 1-mm-thick glass epoxy resin or BT (bismaleimide triazine) resin was made into the charge of a start material (refer to drawing 1 (a)). The inner layer copper pattern 2 was formed in both sides of the substrate 1 by etching the copper foil 9 of this copper clad laminate into pattern state in accordance with a conventional method (refer to drawing 1 (b)).

[0047](2) Above (1) Wash in cold water the substrate in which the inner layer copper pattern 2 was formed, and after drying, carry out acid degreasing of the substrate, and carry out soft etching and it ranks second, After having processed with the catalyst solution which consists of a palladium chloride and organic acid, giving the Pd catalyst and activating this catalyst, it plated with the nonelectrolytic plating bath and the uneven layer (roughened surface) of thickness 2.5 mum of a Cu-nickel-P alloy was formed in the surface of a copper electric conductor and a viahole pad. And further, the substrate was washed in cold water, it was immersed in the unelectrolyzed tinning bath which consists of Howe SUZUCHIO urea fluoride liquid at 50 ** for 1 hour, and the tin substitution plating layer of thickness 0.3 mum was formed in the surface of the roughened surface of said Cu-nickel-P alloy.

[0048](3) 25% acrylic ghost (made by Nippon Kayaku) 70 weight section of cresol novolak epoxy resin, Polyether sulphone (made by Mitsui Toatsu Chemicals) 25 weight section, benzophenone 4 weight section, Michler's-ketone 0.4 After mixing a weight section and an imidazole series hardening agent, the gay DISUPA stirrer adjusted to viscosity 30 Pa-s, adding N-methyl pyrrolidone (NMP), it kneaded with 3 more roll, and the layer insulation agent was obtained.

[0049](4) the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) which dissolved in DMDG (dimethylglycol wood ether) The acrylic ghost of the molecular weight 2500 25% 70 weight sections, polyether sulphone (PES) 30 weight section, Imidazole hardening agent (made in [Shikoku Chemicals], trade name:2E4 MZ-CN) 4 weight section, caprolactone conversion tris (AKUROKISHI ethyl) isocyanurate (the Toagosei make.) which is a photosensitive monomer Trade name : ARONIKKUSU M325 10 weight section, benzophenone (made by Kanto Kagaku) 5 weight section as a photoinitiator, the Michler's-ketone (made by Kanto Kagaku) 0.5 weight section as a photosensitizer -- further the thing of mean-particle-diameter 5.5 mum of an epoxy resin particle 35 weight sections to this mixture, After mixing five weight sections for the thing of mean-particle-diameter 0.5 mum, it mixed adding normal methyl pyrrolidone (NMP), it adjusted and kneaded to the viscosity of 2000 cps with 3 rolls continuously the HOMODI spar agitator, and the photosensitive adhesives solution was obtained.

[0050](5) Above (3) About the obtained layer insulation agent, it is the above (2). After using and applying the roll coater to both sides of the substrate which finished processing and neglecting it to them for 20 minutes by the horizontal state, it dried to them at 60 ** (prebaking), and the insulating agent layer 3 was formed in them. Furthermore on the insulating agent layer 3, it is the above (4). After applying the obtained photosensitive adhesives solution using the roll coater and neglecting it for 20 minutes by the horizontal state, it dried at 60 ** (prebaking) and the adhesives layer 4 was formed (refer to drawing 1 (c)).

[0051](6) Above (5) The photomask film in which the viahole was drawn is laid in both sides of the substrate in which the resin insulating layer between layers which consists of the insulating agent layer 3 and the adhesives layer 4 was formed, and ultraviolet rays are irradiated with and exposed.

(7) By carrying out spray development of the exposed substrate by triethylene glycol wood ether (DMTG), it is a resin insulating layer between layers. The opening used as the viahole of 100 micrometerphi was formed. The substrate concerned is exposed by 3000 mJ/cm² with an ultrahigh pressure mercury lamp, and it is 1 hour and after that at 100 **. By heat-treating at 150 ** for 5 hours, The resin insulating layer with a thickness of 50 micrometers which has the opening (opening 5 for viahole formation) excellent in the dimensional accuracy equivalent to a photomask film between layers (two-layer structure) was formed. A tin plating layer is selectively exposed to the opening used as a viahole.

[0052](8) The above (6) and (7) The substrate in which the opening 5 for viahole formation was formed is immersed in chromic acid for 2 minutes, it ranks second, the epoxy resin particle in the resin insulating layer between layers is dissolved, and the surface of the resin insulating layer between the layers concerned is roughened.

Then, since it was immersed in the neutralized solution (made by SHIPUREI), it washed in cold water (refer to drawing 1 (d)).

[0053]Oligomer (molecular weight 4000) of the photosensitive grant which acrylic-ized 50% of the epoxy group of the cresol novolak type epoxy resin (made by Nippon Kayaku) of 60 weight sections in which DMDG was dissolved (9) 46.67 g, the bisphenol A type epoxy resin (the product made from oil recovery shell.) of 80 weight sections in which methyl ethyl ketone was dissolved Epicoat 1001 15.0g and an imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals.) trade name: -- the multivalent acrylic monomer (the Nippon Kayaku make.) which are 2E4 MZ-CN1.6 g and a photosensitive monomer trade name: -- R6043g -- the same -- a multivalent acrylic monomer (the product made from the Kyoeisha chemicals.) Trade name: Mix DPE6A1.5 g and receive the full weight of these mixtures further. 2-ethylhexyl acrylate of 0.5 weight section, 12g was mixed, the 30% polyether sulphone (PES) which dissolved the acrylic ester polymer which consists of butyl acrylate, ethyl acrylate, and hydroxy acrylate in 0.36 g and NMP was stirred, and the mixed liquor A was prepared. On the other hand, it was made to dissolve in 3-g DMDG which warmed Michler's-ketone (made by Kanto Kagaku) 0.2 g as 2 g of benzophenone (made by Kanto Kagaku) as a photoinitiator, and a photosensitizer at 40 **, and the mixed liquor B was prepared. Mixed stirring of the above-mentioned mixed liquor A and the above-mentioned mixed liquor B was carried out, and the liquid resist constituent was obtained.

[0054](10) Above (8) Used the above-mentioned liquid resist constituent for both sides of the substrate which finished processing, applied the roll coater to them, carried out desiccation for 60 minutes to them at 70 **, they were made to carry out phase separation of PES and the epoxy acrylate, and the 30-micrometer resin layer in thickness was formed in them.

[0055](11) It irradiated with ultraviolet rays on condition of 1000 mJ/cm², and it exposed, and the mask in which the pattern was drawn by the resin layer formed above (10) was laminated, and it hardened [it ranks second and] by performing heat-treatment for 15 minutes at 75 **.

[0056](12) Dissolution development of the resin layer exposed above (11) is carried out with the developing solution which consists of DMTG+ water, Plating resist from which the conductor circuit pattern part escaped was formed on the substrate, further, it exposed by 6000 mJ/cm² with the ultrahigh pressure mercury lamp, 100 ** performed heat-treatment of 3 hours at 150 ** after that for 1 hour, and the permanent resist 6 was formed on the resin insulating layer between layers.

[0057](13) To the permanent resist 6 formed above (12), N-methyl pyrrolidone (NMP) was sprayed and surface roughening of the surface of the permanent resist 6 was carried out by carrying out dissolution removal only of the PES which exists in the surface containing the side wall part of the permanent resist 6 selectively (refer to drawing 1 (e)).

[0058](14) The catalyst core 10 was attached to the whole substrate face including the surface of plating resist by giving a palladium catalyst (product made from ATOTEKKU) to the substrate which performed the surface roughening process above (13).

[0059](15) Beforehand, to the substrate which finished processing of the above (14), perform plating pretreatment (specifically activation of a catalyst core, such as vitriolization), and after that with the nonelectrolytic plating by a non-electrolytic copper plating bath (a primary plating bath, a secondary plating bath). Non-electrolytic copper plating about 15 micrometers thick was deposited in the plating-resist surface and a conductive pattern formation part (refer to drawing 1 (f)).

[0060](16) One side of the substrate which formed the conductor layer by an additive process with

the above (15), Using the belt sander, it ground with the belt abrasive paper of **600, the electroless plating film which deposited in the conductive pattern agensis side on plating resist was removed, and the outer layer copper pattern 7 and the viahole 8 were formed. At this time, it ground until the surface of a permanent resist and the uppermost surface of the conductor circuit containing a viahole gathered on the same flat surface. Subsequently, buffing was performed in order to remove the crack by a belt sander (polish of only buffing may be sufficient). performing such a series of polishes similarly about the field of another side of a substrate -- substrate both sides -- a flat (smooth) -- the printed circuit board was formed (refer to drawing 1 (g)).

[0061](17) By repeating the process mentioned above, the conductor layer by an additive process has further already been formed further. And the multilayer printed wiring board of six layers was manufactured by carrying out the build up of the wiring layer in this way, and going (refer to drawing 1 (h)).

[0062](Comparative example) Although it is the same as that of an example fundamentally, the cresol novolak type epoxy resin (the Nippon Kayaku make.) in which DMDG was dissolved Trade name : Oligomer of the photosensitive grant which acrylic-ized 50% of the epoxy group of EOCN-103S (molecular weight 4000), An imidazole hardening agent (made in Shikoku Chemicals, trade name:2E4 MZ-CN), the acrylic isocyanate which is photosensitive monomers (Toagosei make: trade name ARONIKKUSU M215), The benzophenone (made by Kanto Kagaku) as a photoinitiator and the Michler's ketone (made by Kanto Kagaku) as a photosensitizer are mixed using NMP by the following presentations, The multilayer printed wiring board was continuously adjusted and manufactured to the viscosity of 3000 cps using the liquid resist constituent kneaded and obtained with 3 rolls with the HOMODI spar agitator.

resist composition; -- photosensitive epoxy / PES /M215 / BP/MK/imidazole =70/30/10/5/0.5 / 5 -- by this comparative example in addition. applying the above-mentioned liquid resist constituent on the substrate which gave the catalyst core, and drying, after roughening the surface of the resin insulating layer between layers -- exposure -- carry out a development, it was made to harden and plating resist was formed. At this time, roughening treatment on the surface of plating resist was not performed.

[0063]About the multilayer printed wiring board manufactured by an above-mentioned example and comparative example, 2000 heat cycle tests were done at -65 ** - 125 **. As a result, in an example, the crack was not generated at all in the resin insulating layer between layers of the upper and lower sides which touch the interface of a conductor circuit and plating resist. On the other hand, in the comparative example, as shown in drawing 2, the crack occurred in the resin insulating layer between layers of the upper and lower sides which touch the interface of a conductor circuit and plating resist.

[0064]That is, if a conductor circuit carries out plastic deformation by polish of a wiring board, in the interface of a conductor circuit and plating resist, a projection as shown in drawing 2 and drawing 3 will arise. According to this invention, even if it formed the resin insulating layer between layers further on this polished surface, it has checked not generating a crack in the resin insulating layer between layers by the heat cycle test.

[0065]

[Effect of the Invention]As explained above, in this invention, surface roughening of the portion in contact with the plating conductor of plating resist is carried out.

Therefore, the printed wired board which was extremely excellent in the adhesion of plating resist and a conductor circuit, and was excellent also in reliability, such as the thermo-cycle characteristic, as well as especially the thing to excel in heat resistance or an electrical property can be provided.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DESCRIPTION OF DRAWINGS

[Brief Description of the Drawings]

[Drawing 1]It is a figure showing one manufacturing process of the printed wired board concerning this invention in an example.

[Drawing 2]It is an enlarged section schematic illustration showing the state after the heat cycle test about the printed wired board of a comparative example.

[Drawing 3]It is an enlarged section schematic illustration showing the state after the heat cycle test about the printed wired board of an example.

[Description of Notations]

- 1 Substrate
- 2 Inner layer copper pattern
- 3 Insulating agent layer (resin insulating layer between layers)
- 4 Adhesives layer (resin insulating layer between layers)
- 5 The opening for viaholes
- 6 Plating resist (permanent resist)
- 7 Outer layer copper pattern (conductor circuit through plating resist)
- 8 Viahole
- 9 Copper foil
- 10 The catalyst core for plating

[Translation done.]